

(4)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-209338

(43)Date of publication of application : 03.08.1999

(51)Int.Cl.

C07C311/48
C07C303/38
C07C303/44
C07F 1/02
C07F 1/06
C07F 3/04

(21)Application number : 10-008141

(71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 20.01.1998

(72)Inventor : SAKAGUCHI HIROAKI
SAKAI SHIGENORI
TAKASE HIROSHIGE

(54) PRODUCTION OF SULFONIMIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a sulfonimide useful as a substance for a Lewis acid catalyst and an ionic conductor in the field of organic syntheses, electrolytes, etc.

SOLUTION: In this method for producing a sulfonimide of general formula I: $M[Rf_1SO_2-N-SO_2Rf_2]_n$ (in the formula, Rf_1 and Rf_2 are the same or different and each is a 1-12C straight-chain or branched-chain perfluoroalkyl group, fluoroalkyl group, fluoroalkenyl group or fluoroaryl group; M is a cation; (n) is an integer showing the same valence as that of the cation), one or more sulfonyl chlorides of general formula II: $RfSO_2Cl$ (in the formula, Rf is the similar group to Rf_1 or Rf_2) are reacted with anhydrous ammonia and a tertiary amine or a heterocyclic amine of general formula III: $(R_1)_3N$ (in the formula, R_1 is a 1-5C alkyl group).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.08.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-209338

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 7 C 311/48		C 0 7 C 311/48
303/38		303/38
303/44		303/44
C 0 7 F 1/02		C 0 7 F 1/02
1/06		1/06
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平10-8141

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月20日

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 阪口 博昭

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

ル硝子株式会社化学研究所内

(72) 発明者 坂井 繁則

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

ル硝子株式会社化学研究所内

(72) 発明者 高瀬 浩成

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

ル硝子株式会社化学研究所内

(74) 代理人 弁理士 西 義之

(54) 【発明の名称】 スルホンイミドの製造方法

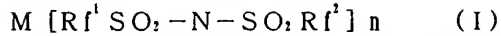
(57) 【要約】

【課題】 有機合成や電解質等の分野において、ルイス酸触媒やイオン伝導材として有用な物質であるスルホンイミドの製造方法を提供する。

【解決手段】 一般式 (I) $M [R^1 SO_2 - N - SO_2 R^2]_n$ (式中、 R^1 及び R^2 は、同じかまたは異なり、炭素原子数 1 ~ 12 までの直鎖状または分岐状のペルフルオロアルキル基、フルオロアルキル基、フルオロアルケニル基、またはフルオロアリル基のいずれかで、M は陽イオンを表し、n は該当する陽イオンの価数と同数の整数を表す) で示されるスルホンイミドの製造法において、一般式 (II) $R^1 SO_2 Cl$ (式中、 R^1 は、一般式 (I) の R^1 または R^2 と同様の基を表す) で示されるスルホンクロリドの 1 種または 2 種と無水アンモニアと、一般式 (III) $(R^3)_3 N$ (式中、 R^3 は、炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基を表す) で示される第 3 アミンまたは複素環式アミンと反応させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I)



【式中、 R^1 及び R^2 は、同じかまたは異なり、炭素原子数1から12までの直鎖状または分岐状のペルフルオロアルキル基、フルオロアルキル基、フルオロアルケニル基、またはフルオロアリル基のいずれかで、Mはアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンを表し、nは該当する金属イオンの価数と同数の整数を表す】で示されるスルホンイミドの製造法における中間体の製造方法において、

一般式 (II)



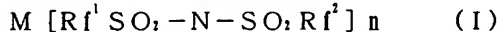
【式中、 R^1 は、一般式 (I) の R^1 または R^2 と同様の基を表す】で示されるスルホニルクロリドと無水アンモニアと、

一般式 (III)



【式中、 R^1 は、炭素原子数が1から5のアルキル基を表す】で示される第3アミンまたは複素環式アミンとを反応させることを特徴とするスルホンイミド酸とアミンとの塩の製造方法。

【請求項2】 一般式 (I)



【式中、 R^1 及び R^2 は、同じかまたは異なり、炭素原子数1から12までの直鎖状または分岐状のペルフルオロアルキル基、フルオロアルキル基、フルオロアルケニル基、またはフルオロアリル基のいずれかで、Mはアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンを表し、nは該当する金属イオンの価数と同数の整数を表す】で示されるスルホンイミドの製造法における中間体の製造方法において、

一般式 (II)



【式中、 R^1 は、一般式 (I) の R^1 または R^2 と同様の基を表す】で示されるスルホニルクロリドと、

一般式 (IV)



【式中、 R^1 は、一般式 (I) の R^1 または R^2 と同様の基を表す】で示されるスルホンアミドと、

一般式 (III)



【式中、 R^1 は、炭素原子数が1から5のアルキル基を表す】で示される第3アミンまたは複素環式アミンとを反応させることを特徴とするスルホンイミド酸とアミンとの塩の製造方法。

【請求項3】 請求項1または請求項2記載の方法で製造されたスルホンイミド酸とアミンとの塩であるスルホンイミド置換アンモニウム塩またはスルホンイミド酸と複素環式アミンとの塩と、アルカリ金属またはアルカリ

土類金属の水酸化物、酸化物、炭酸塩の中から選ばれる化合物を水溶液中で反応させ、アミンを遊離させた後、そのアミンを留出させることを特徴とする一般式 (I) で示されるスルホンイミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般式 (I) $M [R^1 SO_2 - N - SO_2 R^2]_n$ で示されるスルホンイミドの製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術および解決すべき問題点】スルホンイミドの化合物は、ルイス酸触媒やイオン伝導材として、有機合成および電解質等の分野において有用な物質である。

【0003】前記、一般式のスルホンイミドは、D. DESMARTEAUら [INORGANIC CHEMISTRY VOL. 23, No 23, 3720 ~ 3723 (1984)] によって提案された合成法で製造することができる。

【0004】この方法は、反応の工程が多く、ヘキサメチルジシラザンのような高価な物質を利用することや収率が50%程度と小さいことから工業的な製造法ではない。また、特表平3-501860号公報では、ペルフルオロアルカンスルホニルフロリドにシラザン金属化合物、またはシラザン誘導体と金属フッ化物とを反応させることにより合成する方法が開示されているが、この方法はN源に高価なシラザン誘導体を使用するため安価な製造法とはいえない。

【0005】本発明の目的とするところは、上記問題点に鑑み、スルホンイミドを工業的で安価に製造する方法を提供するものである。

【0006】

【問題点を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、第3アミンまたは複素環式アミンを用いることによりかかる問題点のないスルホンイミドの工業的な製造法を見だし、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明は、一般式 (II) $R^1 SO_2 C I$ 【式中、 R^1 は、炭素原子数1から12までの直鎖、分岐状のペルフルオロアルキル基、フルオロアルキル基、フルオロアルケニル基、またはフルオロアリル基を表す】で示されるスルホニルクロリドと無水アンモニア (NH_3) と、一般式 (III) $(R^1)_3 N$ 【式中、 R^1 は、炭素原子数が1から5のアルキル基を表す】で示される第3アミンまたはピリジン、ピコリン、ジアザビシクロウンデセンのような複素環式アミンとを反応させる方法、または、一般式 (II) $R^1 SO_2 C I$ のスルホニルクロリドと一般式 (IV) $R^1 SO_2 NH_2$ 【式中、 R^1 は、炭素原子数1から12までの直鎖、分岐状のペルフルオロアルキル基、フルオロアルキル基、フルオロアルケニル基、またはフルオロアリル基を表す】で示されるスルホンアミドと、一般式 (III) $(R^1)_3 N$ で示される第

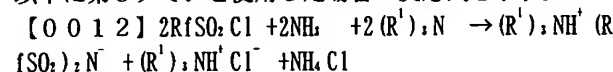
3アミンまたは複素環式アミンとを反応させる方法により、スルホンイミド酸 $[H[Rf^1SO_2-N-SO_2Rf^2]]$ [式中、 Rf^1 及び Rf^2 は、一般式 (I) と同様の基を表す] とアミンとの塩を製造する方法に関する。また本発明は、前記の方法で製造されたスルホンイミド酸とアミンとの塩であるスルホンイミド置換アンモニウム塩またはスルホンイミド酸と複素環式アミンとの塩と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、酸化物、炭酸塩の中から選ばれる化合物を水溶液で反応させることによってアミンを遊離させ、そのアミンを留出させることにより一般式 (I) $M[Rf^1SO_2-N-SO_2Rf^2]_n$ [式中、 Rf^1 及び Rf^2 は、同じかまたは異なり、炭素原子数1から12までの直鎖状または分岐状のペルフルオロアルキル基、フルオロアルキル基、フルオロアルケニル基、またはフルオロアリル基のいずれかで、Mは陽イオンを表し、nは該当する陽イオンの価数と同数の整数を表す] で示されるスルホンイミドの製造方法を提供するものである。

【0008】一般式 (I) で示されるスルホンイミドを合成するにあたって、実施態様の1として、スルホンイミド置換アンモニウム塩あるいはスルホンイミド酸と複素環式アミンとの塩は、一般式 (I) で示されるスルホンイミドの Rf^1 と Rf^2 が同じ化合物を製造する場合には、1種のスルホニルクロリド、またスルホンイミドの Rf^1 と Rf^2 が異なる化合物を製造する場合には、2種のスルホニルクロリドと、無水アンモニアまたは第3アミンあるいは複素環式アミンを不活性溶媒に導入し反応させることによって製造することができる。

【0009】更に、高収率を得るためには、スルホンイミドの Rf^1 と Rf^2 が同じ化合物である場合は、1種の1モルのスルホニルクロリドに対し約1モルのアンモニアと約1モルのアミンを反応させることが必要である。

【0010】反応方法としては、溶媒中で1モルのスルホニルクロリドに対し約1モルのアンモニアを加え、その後、約1モルのアミンをゆっくり加えるか、アミンを溶媒で希釈することにより目的とするイミドのアミン塩が高収率で得られる。

【0011】無水アンモニアを過剰に加えるとスルホンアミドが多く生成し、スルホンイミドの収率が低下する。アミンは過剰に加えて良い。副生物は、 NH_4Cl および塩化水素酸と使用したアミンとの塩が得られる。以下に第3アミンを使用した場合の反応式を示す。



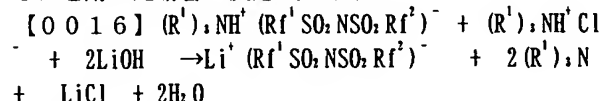
この反応は、約-20℃から200℃の温度範囲で可能であり、それ以下の温度であれば反応速度は著しく遅くなり、それ以上の温度では使用する化合物、溶媒、生成物の分解が生じる。最適には10℃から90℃の温度範囲が好ましい。

【0013】用いる溶媒は、反応物質に対し不活性なも

のであれば特に限定することなく使用できる。例えば、ハロゲン化炭化水素（ジクロロメタン、塩化エチレン、ペルフルオロカーボン等）、炭化水素（ベンゼン、ヘプタン、シクロヘキサン等）、アセタール（ジオキサン等）、エーテル（ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等）、ニトリル類（アセトニトリル等）がある。

【0014】これらの混合物にアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、酸化物、炭酸塩の中から選ばれた化合物を水溶液中で反応させることによって対応する塩を製造することができる。

【0015】すなわち、アルカリ金属、アルカリ土類金属のカチオンは混合物のカチオンと置換し、アミンを遊離させる。その後、そのアミンおよび水を留出させることにより、そのカチオンと対応するスルホンイミド塩 $(M[Rf^1SO_2-N-SO_2Rf^2])_n$ と金属塩化物が得られる。その混合物にエーテル、アルコール等を加え、金属塩化物をろ別し、溶媒を留出させることで純度の高い金属スルホンイミド塩が得られる。例えば、 $LiOH$ を用いた場合の反応式を示す。



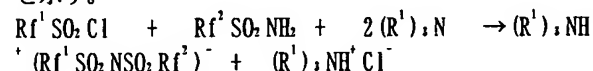
本発明で用いるアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、酸化物、炭酸塩としては、 Li 、 Na 、 K 、 Mg 、 Ca 、 Ba などの水酸化物、酸化物、炭酸塩である。

【0017】また実施態様の2として、スルホンイミド酸 $(H[Rf^1SO_2-N-SO_2Rf^2])$ とアミンとの塩は、一般式 (II) のスルホニルクロリド、一般式 (IV) のスルホンアミド、前記のアミンとを不活性な溶媒に導入し反応させることによって製造できる。

【0018】スルホンアミドは、例えば [INORGANIC CHEMISTRY VOL. 23, No 2 3, 3720~3723 (1984)] に記載された合成法で製造することができる。また、 Rf^1SO_2Cl とアンモニアとを反応させることで製造することができる。

【0019】スルホニルクロリドとスルホンアミドの Rf は、同じであっても異なってもよい。高収率を得るためには、1モルのスルホニルクロリドに対し約1モルのスルホンアミド、および約2モルのアミンを反応させることが必要である。

【0020】以下に第3アミンを使用した場合の反応式を示す。



この反応は、溶媒中で1モルのスルホニルクロリドに対し約1モルのスルホンアミドを混合し、その後、約2モルのアミンをゆっくり滴下させ反応させることが必要である。

【0021】また、この反応は、約-20℃から200

10

20

30

40

50

℃の温度範囲で可能であり、それ以下の温度であれば反応速度は著しく遅くなり、それ以上の温度では使用する化合物、溶媒、生成物の分解が生じる。最適には10℃から90℃の温度範囲が好ましい。使用できる溶媒は、反応物質に対し不活性なものであれば前記と同様のものを使用できる。反応終了後、溶媒を留出させ、スルホンイミド置換アンモニウム塩および塩化水素酸とアミンとの塩の混合物が得られる。

【0022】次に得られたこれらの混合物とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、酸化物、炭酸塩の中から選ばれる化合物とを水溶液中で反応させ、実施態様の1に記述した同様の手法により、金属と対応する純度の高いスルホンイミド塩を製造することができる。

【0023】本発明において使用できるアミンは、一般式(III) $(R^1)_3N$ [R^1 は、炭素原子数が1から5のアルキル基を表す]で示される第3アミンまたは複素環式アミンであるが、特にトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジンは反応系から低温度で容易に留出できるため好ましい。

【0024】これらの製造法で得られるアミンや金属のスルホンイミド塩よりスルホンイミド酸 $(H[R^1SO_2-N-SO_2R^1])$ を合成するには、これらの塩を濃硫酸のような強酸で酸性化し蒸留することにより得ることができる。

【0025】さらにこの酸に適当な金属の水酸化物、酸化物、炭酸塩、酢酸塩やアンモニア、置換アンモニウム等を反応させれば、種々のスルホンイミド塩が得られる。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例に限定されるものではない。

【0027】実施例1

硝子フラスコにアセトニトリルを40ml、トリフルオロメタンスルホンクロリド (CF_3SO_2Cl) を2.1g加え、無水アンモニアを2.23g導入し、反応温度20℃で攪拌しながらアセトニトリル100mlで希釈したトリエチルアミン19.9gを1時間かけ滴下させた。その後3時間攪拌し、反応させた。

【0028】反応生成物溶液からろ過により塩化アンモニウムを除去し、さらにろ液の溶媒を留出させて、ビストリフルオロメタンスルホンイミドトリエチルアンモニウム塩 $[(C_2H_5)_3NH^+(CF_3SO_2)_2N^-]$ および塩化トリエチルアンモニウム塩 $[(C_2H_5)_3NH^+Cl^-]$ を得た。

【0029】この混合物と水酸化リチウム $(LiOH)$ を3.50g含む水溶液とを混合し、85℃で反応させた。反応混合物をろ過により未溶解分を除去し、ろ液のトリエチルアミンおよび水は留出させた。得られた固形分に、エーテルを加え、未溶解成分を濾別除去しエー

テルを留出させて、ビストリフルオロメタンスルホンイミドリチウム $[Li(CF_3SO_2)_2N]$ を17.1g得た。

【0030】実施例2

硝子フラスコにアセトニトリルを40ml、トリフルオロメタンスルホンクロリド (CF_3SO_2Cl) を2.1g加え、無水アンモニアを2.23g導入し、反応温度20℃で攪拌しながらアセトニトリル100mlで希釈したトリエチルアミン19.9gを1時間かけ滴下させた。その後3時間攪拌し、反応させた。

【0031】反応生成物溶液からろ過により塩化アンモニウムを除去し、さらにろ液の溶媒を留出させて、ビストリフルオロメタンスルホンイミドトリエチルアンモニウム塩 $[(C_2H_5)_3NH^+(CF_3SO_2)_2N^-]$ および塩化トリエチルアンモニウム塩 $[(C_2H_5)_3NH^+Cl^-]$ を得た。

【0032】この混合物と水酸化カリウム (KOH) を8.1g含む水溶液とを混合し、85℃で反応させた。反応混合物をろ過して未溶解分を除去し、ろ液のトリエチルアミンおよび水は留出させた。得られた固形分にエーテルを加え、未溶解成分を濾別除去し、エーテルを留出させて、ビストリフルオロメタンスルホンイミドカリウム $[K(CF_3SO_2)_2N]$ を18.7g得た。

【0033】実施例3

硝子フラスコにアセトニトリルを70ml、ペルフルオロブタンスルホンクロリド $(C_4F_9SO_2Cl)$ を40.0gを加え、無水アンモニアを2.14g導入し、反応温度40℃で攪拌しながらアセトニトリル100mlで希釈したトリエチルアミン20.0gを2時間かけ滴下させた。その後5時間攪拌し、反応させた。

【0034】反応生成物溶液からろ過により塩化アンモニウムを除去し、さらにろ液の溶媒を蒸留で除去してビスペルフルオロブタンスルホンイミドトリエチルアミン塩 $[(C_2H_5)_3NH^+(C_4F_9SO_2)_2N^-]$ および塩化トリエチルアミン塩 $[(C_2H_5)_3NH^+Cl^-]$ を得た。

【0035】次にこれらの化合物と水酸化リチウム $(LiOH)$ を3.2g含む水溶液とを混合し85℃で反応させた後、以下実施例1と同様の手法によりビスペルフルオロブタンスルホンイミドリチウム $[Li(C_4F_9SO_2)_2N]$ を31.3g得た。

【0036】実施例4

硝子フラスコにアセトニトリルを70ml、ペルフルオロブタンスルホンクロリド $(C_4F_9SO_2Cl)$ を40.0gを加え、無水アンモニアを2.35g導入し、反応温度40℃で攪拌しながらアセトニトリル100mlで希釈したトリエチルアミン20.0gを2時間かけ滴下させた。その後5時間攪拌し、反応させた。

【0037】反応生成物溶液をろ過して塩化アンモニウムを除去し、さらにろ液の溶媒を蒸留で除去してビスペ

10

20

30

40

50

ルフルオロブタンスルホンイミドトリエチルアミン塩
 $[(C_2H_5)_3NH^+(CF_3SO_2)_2N^-]$ および塩化
 トリエチルアミン塩 $[(C_2H_5)_3NH^+Cl^-]$ を得
 た。

【0038】次にこれらの化合物と水酸化カリウム (KOH) を 7.74 g 含む水溶液とを混合し、85℃で反応させた後、以下実施例1と同様の手法によりビスルフルオロブタンスルホンイミドカリウム $[K(CF_3SO_2)_2N]$ を 36.1 g 得た。

【0039】実施例5

硝子フラスコにアセトニトリルを 50 ml、トリフルオロメタンスルホンアミド $(CF_3SO_2NH_2)$ を 20.0 g、トリフルオロメタンスルホンクロリド (CF_3SO_2Cl) を 22.6 g 導入した。その後攪拌しながら 20℃の温度でアセトニトリル 200 ml で希釈したトリエチルアミン 40.0 g を 2 時間かけ滴下させた。その後 3 時間攪拌し、反応させた。

【0040】さらに溶媒を蒸留で除去してビストリフルオロメタンスルホンイミドトリエチルアンモニウム塩 $[(C_2H_5)_3NH^+(CF_3SO_2)_2N^-]$ および塩化トリエチルアンモニウム塩 $[(C_2H_5)_3NH^+Cl^-]$ を得た。

【0041】次にこれらの化合物と水酸化リチウム (LiOH) を 6.80 g 含む水溶液とを混合し、85℃で反応させた。以下実施例1と同様の手法を用いてビストリフルオロメタンスルホンイミドリチウム $[Li(CF_3SO_2)_2N]$ を 36.5 g 得た。

【0042】実施例6

硝子フラスコにアセトニトリル 80 ml、ベルフルオロブタンスルホンアミド $(C_4F_9SO_2NH_2)$ を 40.0 g、トリフルオロメタンスルホンアミド $(CF_3SO_2NH_2)$ を 22.5 g 加え、その後攪拌しながら 40℃の温度でアセトニトリル 200 ml で希釈したトリエチルアミン 40.0 g を 2 時間かけ滴下させた。その後、5 時間反応させた。

【0043】さらに溶媒を蒸留で除去してベルフルオロブタンスルホントリフルオロメタンスルホンイミドトリエチルアミン塩 $[(C_2H_5)_3NH^+(CF_3SO_2NSO_2C_4F_9)^-]$ および塩化トリエチルアンモニウム塩 $[(C_2H_5)_3NH^+Cl^-]$ を得た。

【0044】次にこれらの化合物と水酸化リチウム (LiOH) を 6.74 g 含む水溶液とを混合した。以下実施例1と同様の手法を用いてベルフルオロブタンスルホントリフルオロメタンスルホンイミドリチウム $[Li(CF_3SO_2NSO_2C_4F_9)]$ を 52.3 g 得た。

【0045】実施例7

硝子フラスコにアセトニトリル 80 ml、ベルフルオロブタンスルホンアミド $(C_4F_9SO_2NH_2)$ を 40 g、トリフルオロメタンスルホンクロリド (CF_3SO_2Cl) を 22.5 g 加え、攪拌しながら 40℃の温度でア

セトニトリル 200 ml で希釈したトリエチルアミン 40.0 g を 2 時間かけ滴下させた。その後、5 時間反応させた。

【0046】溶媒を蒸留で除去してベルフルオロブタンスルホントリフルオロメタンスルホンイミドトリエチルアミン塩 $[(C_2H_5)_3NH^+(CF_3SO_2NSO_2C_4F_9)^-]$ および塩化トリエチルアンモニウム塩 $[(C_2H_5)_3NH^+Cl^-]$ を得た。

【0047】次にこれらの化合物と水酸化カリウム (KOH) を 15.7 g 含む水溶液とを混合し、85℃で反応させた。以下実施例1と同様の手法を用いてベルフルオロブタンスルホントリフルオロメタンスルホンイミドカリウム $[K(CF_3SO_2NSO_2C_4F_9)]$ を 57.7 g 得た。

【0048】実施例8

硝子フラスコにアセトニトリル 80 ml、ベルフルオロブタンスルホンクロリド $(C_4F_9SO_2Cl)$ を 40.0 g、トリフルオロメタンスルホンアミド $(CF_3SO_2NH_2)$ を 18.7 g 加え、攪拌しながら 50℃の温度でアセトニトリル 200 ml で希釈したトリエチルアミン 38.0 g を 2 時間かけ滴下させた。その後、5 時間反応させた。

【0049】溶媒は蒸留で除去してベルフルオロブタンスルホントリフルオロメタンスルホンイミド塩 $[(C_2H_5)_3NH^+(CF_3SO_2NSO_2C_4F_9)^-]$ および塩化トリエチルアンモニウム塩 $[(C_2H_5)_3NH^+Cl^-]$ を得た。

【0050】次にこれらの化合物と水酸化カリウム (KOH) を 14.7 g 含む水溶液とを混合し、85℃で反応させた。以下実施例1と同様の手法を用いてベルフルオロブタンスルホントリフルオロメタンスルホンイミドカリウム $[K(CF_3SO_2NSO_2C_4F_9)]$ を 51.3 g 得た。

【0051】実施例9

硝子フラスコにアセトニトリル 80 ml、ベルフルオロオクタンスルホンアミド $(C_8F_{17}SO_2NH_2)$ を 40.0 g、トリフルオロメタンスルホンクロリド (CF_3SO_2Cl) を 13.5 g 加え、攪拌しながら 50℃の温度でアセトニトリル 100 ml で希釈したピリジン 18.0 g を 3 時間かけ滴下させた。その後、50℃で 7 時間反応させた。

【0052】その後溶媒を蒸留で除去してベルフルオロオクタンスルホントリフルオロメタンスルホンイミドピリジウム塩 $[C_5H_5NH^+(CF_3SO_2NSO_2C_8F_{17})^-]$ および塩化ピリジウム塩 $[C_5H_5NH^+Cl^-]$ を得た。

【0053】次にこれらの化合物と水酸化リチウム (LiOH) を 4.1 g 含む水溶液とを混合した。その後反応混合物を実施例1と同様の手法を用いて、ベルフルオロオクタンスルホントリフルオロメタンスルホンイミ

ドリチウム $[Li(CF_3SO_2NSO_2CF_3)]$ を 43.4 g 得た。

【0054】実施例10

硝子フラスコにアセトニトリル 80 ml、ペンタフルオロベンゼンスルホンアミド $(CF_3SO_2NH_2)$ を 40.0 g、トリフルオロメタンスルホンクロリド (CF_3SO_2Cl) を 27.3 g 加え、攪拌しながら 40℃ の温度でピリジン 38.4 g をアセトニトリル 200 ml で希釈した液を 2 時間かけ滴下させた。その後、50℃ で 7 時間反応させた。

【0055】その後溶媒を蒸留で除去して、ペンタフルオロベンゼンスルホントリフルオロメタンスルホンイミドピリジウム塩 $[C_5H_5NH^+(CF_3SO_2NSO_2CF_3)]$ および塩化ピリジウム塩 $[C_5H_5NH^+Cl^-]$ を得た。

【0056】次にこれらの化合物と水酸化リチウム $(LiOH)$ を 8.1 g 含む水溶液とを混合した。その後反応混合物を実施例 1 と同様の手法を用いて、ペンタフルオロベンゼンスルホントリフルオロメタンスルホンイミドリチウム $[Li(CF_3SO_2NSO_2CF_3)]$ を 51.1 g 得た。

【0057】実施例11

* 硝子フラスコにアセトニトリルを 50 ml、トリフルオロメタンスルホンアミド $(CF_3SO_2NH_2)$ を 20.0 g、トリフルオロメタンスルホンクロリド (CF_3SO_2Cl) を 22.6 g 導入した。その後攪拌しながら 20℃ の温度でアセトニトリル 200 ml で希釈したトリエチルアミンを 40.0 g を 2 時間かけ滴下させた。その後 3 時間攪拌した。さらに溶媒を蒸留で除去してビストリフルオロメタンスルホンイミドトリエチルアンモニウム塩 $[(C_2H_5)_3NH^+(CF_3SO_2)_2N^-]$ および塩化トリエチルアンモニウム塩 $[(C_2H_5)_3NH^+Cl^-]$ を得た。

【0058】次にこれらの化合物と水酸化カルシウム $(Ca(OH)_2)$ を 10.4 g 含む水溶液とを混合し、85℃ で反応させた。以下実施例 1 と同様の手法を用いてビストリフルオロメタンスルホンイミドカルシウム $[Ca((CF_3SO_2)_2N)_2]$ を 34.2 g 得た。

【0059】以上の実施例 1～11 で得られたアミン塩あるいはピリジウム塩は核磁気共鳴により同定した。

【0060】

20 【発明の効果】本発明の方法により、有機合成や電解質として有用なスルホンイミド化合物を容易に高収率で製造することが可能となる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 07 F 3/04

識別記号

F I

C 07 F 3/04